

ХИМИЯ И БИОЛОГИЯ

УДК 581.135.51: 547.913

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ИЗМЕНЧИВОСТИ КОМПОНЕНТНОГО СОСТАВА ЭФИРНЫХ МАСЕЛ

А. М. Мусаев, А. М. Алиев, Ф. А. Вагабова, Г. К. Раджабов,
З. А. Гусейнова, Г. А. Рабаданов, М. К. Курамагомедов,
М. М. Мамалиева, З. Г. Гаджиева

Горный ботанический сад ДНЦ РАН

В статье обсуждаются результаты сравнительного анализа компонентного состава эфирных масел, полученных в 2013 году в лаборатории фитохимии и медицинской ботаники Горного ботанического сада ДНЦ РАН по различным параметрам сравнения.

The article deals with the results of comparative compositional analysis of essential oils obtained in 2013 in the Laboratory of Phytochemistry and Medical Botany of Mountain Botanic Garden of DSC RAS based on various parameters of comparison.

Ключевые слова: эфирное масло; экстрагирование; терпены; компонентный состав; генотип.

Keywords: essential oil; extraction; terpenes; composition; genotype.

Введение

Эфирное масло – сложная смесь летучих жидких веществ, выделенных из растительного сырья различными методами экстрагирования. Большинство веществ в составе эфирного масла относится к классу терпенов и их производных.

Терпены – класс углеводов, продуктов вторичного метаболизма растений с общей формулой $(C_5H_8)_n$, формально являющихся производными изопренового скелета C_5H_8 , собираются из изопреновых «блоков» при биосинтезе путем соединения активированных форм изопрена – изопентенил дифосфата и диметилаллил дифосфата [1].

Соединения с общей формулой $C_{10}H_{16}$ называются монотерпенами, $C_{15}H_{24}$ – сесквитерпенами, $C_{20}H_{32}$ – дитерпенами. Соединения более высокой степени конденсации – тритерпены, тетратерпены и т.д., в составе эфирных масел встречаются крайне редко.

Терпеноиды известны среди природных соединений как наиболее изменчивая группа, а эфирные масла, соответственно, как наиболее нестабильные по структурному разнообразию сложные смеси природных соединений. Всего известно на сегодня более 10 000 природных соединений этой группы, и все время исследователи находят новые [2].

Выявление структуры изменчивости компонентного состава сложной смеси органических соединений, какими являются эфирные масла, связано с решением нескольких проблем. В первую очередь, это проблема валидности сравнений профилей изменчивости в зависимости от изучаемого комплекса факторов, контролирующих наблюдаемое разнообразие компонентов.

Группу факторов, контролирующих компонентный состав эфирных масел, условно можно подразделить на две подгруппы: эндогенные и экзогенные. К первой группе относятся: различия в компонентном составе обусловленные временем сбора сырья (фазой развития или возрастом) [3, 4], различия в компонентном составе эфирного масла из различных органов и частей растений (соцветия, листья, плоды, древесина и т.д.) [5], фактор генотипа особи или клона, влияющий на межиндивидуальные различия по синтезу и накоплению вторичных метаболитов в популяции, межпопуляционные различия внутри вида [6], межвидовые различия внутри рода и далее по таксономической иерархии. Экзогенные факторы связаны с влиянием среды на темпы накопления и компонентный состав масла, к ним можно отнести комплексы климатических и агротехнических факторов места произрастания сырья в природе или участка возделывания [7–9], технологическими особенностями экстрагирования эфирного масла [10, 11] и технологией подготовки сырья к экстрагированию (режимы измельчения, сушки, хранения и т.д.) [12, 13].

Литературных источников, обсуждающих итоги изучения компонентного состава эфирных масел, очень много. Поиск, предпринятый нами в специализированной поисковой системе scirus.com., выдал более 28 тыс. публикаций по запросу “essential oil” начиная с 1961 г. [14]. Однако даже при беглом анализе работ заметно, что для одинаковых видов приводятся различные компонентные составы, даже при сборах материала с одного и того же места. Единственный неоспоримый факт – для систематических категорий на уровне вида имеются одинаковые мажорные (представленные наибольшей массовой долей) компоненты, но и их количество колеблется довольно значительно в зависимости от интенсивности вышеупомянутых факторов [2]. При наличии внутри вида популяций с различными мажорными компонентами говорят о наличии «хемотипов», по аналогии с экотипами, что, соответственно, подразумевает адаптивную природу наблюдаемых различий [15].

Из вышеизложенного следует, что для сравнительного анализа и последующей содержательной интерпретации компонентного состава эфирных масел различия по действующим факторам необходимо экспериментально спланировать, остальные параметры должны быть выровнены.

В данной работе обсуждаются результаты сравнительного анализа компонентного состава эфирных масел, полученных в 2013 г. в лаборатории фитохимии и медицинской ботаники Горного ботанического сада ДНЦ РАН по различным параметрам сравнения.

Материал и методика

Эфирные масла получали общепринятым методом пародистилляции, на аппарате Клевендала [16]. Сверхкритические углекислотные экстракты из шишкоягод *Juniperus saxatillis* var. *oblonga* Adams получали на экспериментальной лабораторной установке при давлениях 10, 20 и 30 мПа, при температуре 40°C.

Компонентный состав эфирных масел и СК CO₂-экстракта определяли методом хромато-масс-спектрометрии на хроматографе Shimadzu GCMS-QP2010 Plus с масс-спектрометрическим квадрупольным детектором, с капиллярной неполярной колонкой SLB-5ms (l = 30 м, d = 0.25 мм, d_{эф.} = 0.25 микрон). Температуру колонки поднимали от 60°C (выдержка 6 мин.) до 150°C со скоростью 10°C/мин., далее до 250°C со скоростью 5°C/мин. Температура инжектора 280°C, интерфейса – 250°C, температура ионного источника 250°C. Ионизация электронным ударом с энергией электронов 70 эВ. В качестве газа носителя использовался сверхчистый гелий (99.9999%) марки 6.0, с выравниванием по скорости потока: колонка – 1 мл/мин., обдув септы – 3 мл/мин. Проба перед анализом разводилась гексаном марки ОСЧ в 1000 раз.

1 мкл разведенной пробы вводился в прибор с делением потока 1:40. Идентификацию компонентов пробы проводили по лицензионным библиотекам масс-спектров NIST 08 и FFNSC 1.3. и по литературным источникам [17]. Долю каждого компонента вычисляли по отношению площади пика на хроматограмме к общей площади.

Образцы эфирного масла сравнивались по следующим параметрам: межсортовые различия между сортами-клонами в зависимости от участка выращивания (эфирное масло из травы 6 сортов *Mentha×piperita* L.), внутривидовые различия между индивидуальными генотипами (эфирное масло из шишкоягод *Juniperus saxatillis* var. *oblonga* Adams), межсортовые различия между сортами-популяциями в зависимости от участка выращивания (эфирное масло из надземной части *Anethum graveolens* и *Petroselinum crispum*), внутривидовые различия между образцами эфирного масла из надземной части *Dracocephalum multicaule* (2 популяции), сверхкритический углекислотный экстракт, полученный из шишкоягод *Juniperus saxatillis* var. *oblonga* Adams при трех разных давлениях.

Участки выращивания образцов находились на высотах 1100 и 1650 м над уровнем моря, моделируя, соответственно, климатические условия, характерные для горных долин и верхнего горного пояса сосново-березовых лесов Внутреннегорного Дагестана. Участок на высоте 1100 м находится в Левашинском районе Республики Дагестан, в 2 км к востоку от с. Цудахар, на левобережье р. Сана, правого притока р. Казикумухское Койсу (Цудахарская экспериментальная база Горного ботанического сада ДНЦ РАН, далее в тексте – ЦЭБ). Участок на высоте 1650 м находится в Гунибском районе РД, на Гунибском плато, в 3 км к западу от с. Гуниб.

Сбор материала и в природе, и на экспериментальных участках проводился в одни и те же фенологические фазы, но в разные календарные даты, поскольку сроки цветения на Гунибской экспериментальной базе у одних и тех же образцов запаздывали в среднем на месяц по сравнению с Цудахарской экспериментальной базой.

Почвы на обоих участках с щелочной реакцией (рН 7.2–8.2), на территории ЦЭБ горно-степные, на территории ГЭБ – горно-луговые, черноземовидные, материнская порода – доломитизированные органогенно-обломочные известняки.

Результаты и обсуждение

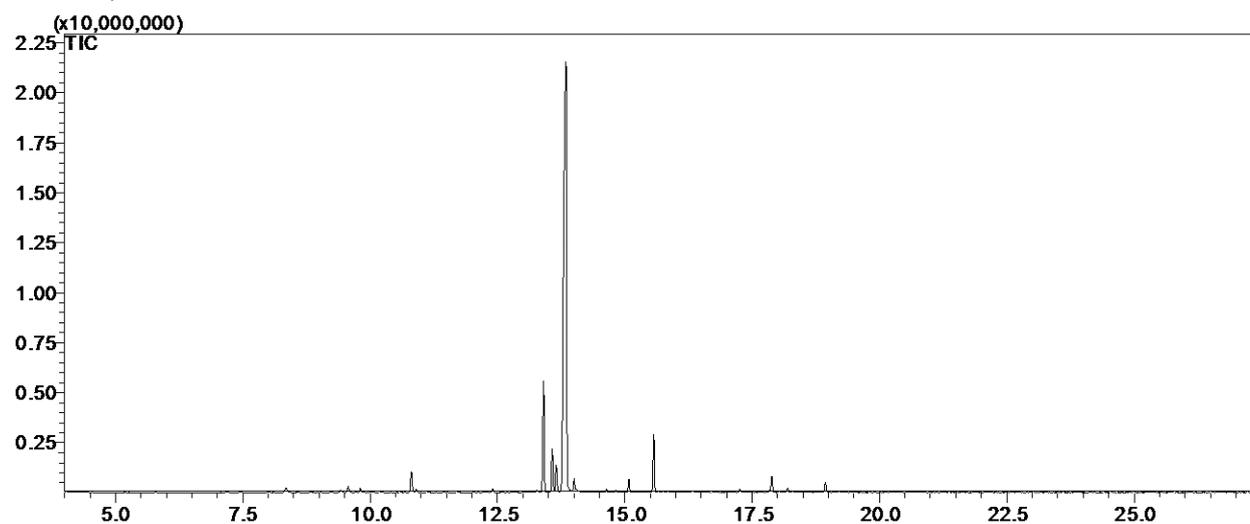
Анализ сортов мяты перечной – *Mentha×piperita* L.

Шесть сортов мяты перечной: Кубанская-6, Краснодарская-2, Янтарная, Москвичка, Серебристая и Згадка культивируются на коллекционных участках с 2005 г., с момента получения клонового материала из коллекции Всероссийского института лекарственных и ароматических растений (г. Москва). Кубанская-6 и Янтарная относятся к сортам так называемой «белой мяты» с менее острым запахом, Краснодарская-2 и Москвичка, соответственно, к сортам «черной мяты» с острым характерным запахом эфирного масла, последние два сорта из списка представляют собой новые гибридные сорта украинской селекции с характерным опушением, защищающим их от некоторых фитофагов (тлей, листоедов). Все сорта были высажены еще в 2011 г. на экспериментальные участки на Гунибской и Цудахарской экспериментальных базах, на высотах 1100 и 1650 м.

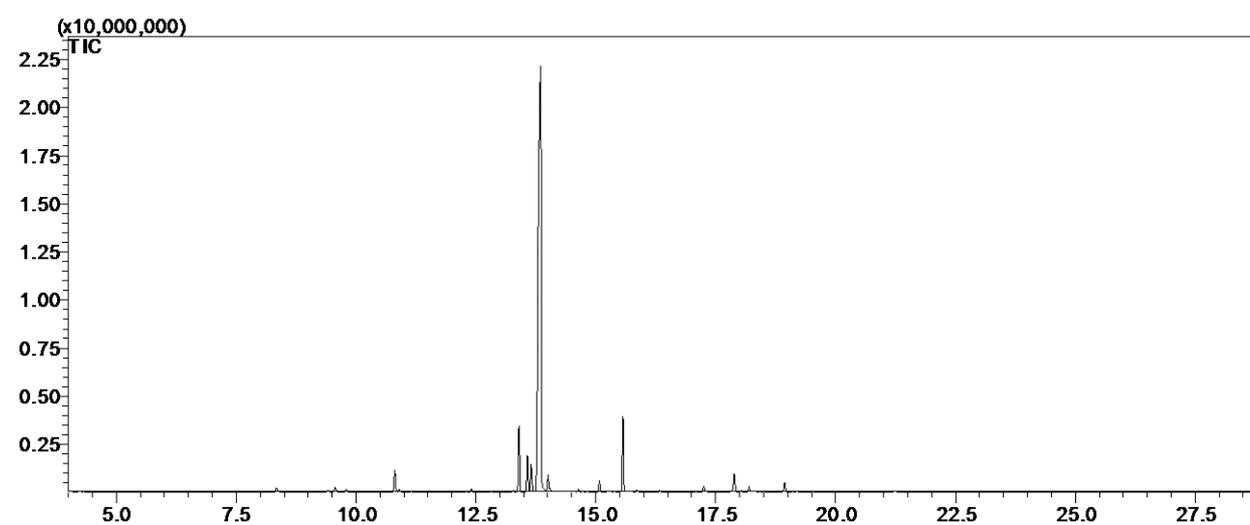
Анализ показал, что не только выход эфирного масла, но и его компонентный состав, характерный для каждого сорта-клона, весьма стабилен и мало меняется от условий выращивания

На рис. 1 в качестве примера показаны хроматограммы сорта «Москвичка» для эфирных масел, полученных из травы с двух различных участков выращивания, где визуально очень хорошо заметно, насколько точно повторяются профили у одного и

того же сорта при посадке в различных природных условиях (самый высокий пик – ментол).



А)



Б)

Рис. 1. Хроматограммы эфирного масла *Mentha x piperita* L. сорта «Москвичка» на двух участках выращивания (А – ГЭБ, Б – ЦЭБ)

Фактически более 95% компонентного состава у всех сортов – монотерпены, более тяжелые компоненты представлены сотыми долями процентов, кроме двух сескви-терпенов – кариофиллена и гермакрена-Д, содержание каждого из которых в эфирном масле у всех изученных сортов около 1%.

В табл. 1 представлены результаты анализа эфирного масла для 6 сортов мяты по группе ментола и ментона. Содержание ценного компонента ментола намного выше для сортов «черной мяты». Наилучшими показателями в условиях Горного Дагестана по содержанию высокоценного компонента – ментола обладает сорт «Москвичка», по ранее полученным данным, этот же сорт обладает и наилучшей продуктивностью

и устойчивостью к заморозкам в условиях малоснежных зим и возвратных заморозков.

Таблица 1. Содержание кислородсодержащих терпенов группы ментола в 6 сортах мяты

№	Ret.Time	Сорта Название компонента	Краснодарская-2		Кубанская-6		Загадка		Москвичка		Серебристая		Янтарная	
			ГЭБ	ЦЭБ	ГЭБ	ЦЭБ	ГЭБ	ЦЭБ	ГЭБ	ЦЭБ	ГЭБ	ЦЭБ	ГЭБ	ЦЭБ
	13.414	изоментон	0	22.1	10.8	16.9	1.95	9.59	2.95	3.50	1.94	2.45	0	16.1
	13.545	ментофуран	0	0	0	0	0	0	0	0	2.47	2.32	0	1.41
	13.579	ментон	19.5	4.27	2.4	4.68	6.83	0	5.18	8.82	6.00	4.73	12.9	2.54
	13.653	неоизоментол	5.02	4.38	1.16	1.96	0.07	2.41	2.34	0	1.10	0	4.85	3.52
	13.821	ментол	52.0	47.7	33.0	35.6	68.9	67.6	74.1	71.5	61.9	68.3	32.5	31.0
	15.572	ментилацетат	6.91	5.45	37.45	29.36	10.5	9.35	5.34	4.18	12.42	9.21	13.13	9.19
Итого			83.43	83.90	84.81	87.60	88.25	88.95	90.52	88.0	85.83	87.01	63.38	63.56

Обращает на себя внимание замена ментона на стереоизмер изоментон на более низкорасположенном участке у сорта «Краснодарская-2» и высокое содержание ментилацетата у сорта «Кубанская-6», которое на Цудахарской экспериментальной базе даже превышает содержание ментола. Суммарное содержание кислородсодержащих производных монотерпенов также мало различается в зависимости от участка выращивания, и межсортные различия также невелики, кроме сорта «Янтарная» с наиболее низким содержанием не только ментола, но и в целом кислородсодержащих компонентов.

Анализ эфирного масла из шишкоягод *Juniperus communis* L. var. *saxatillis* Adams.

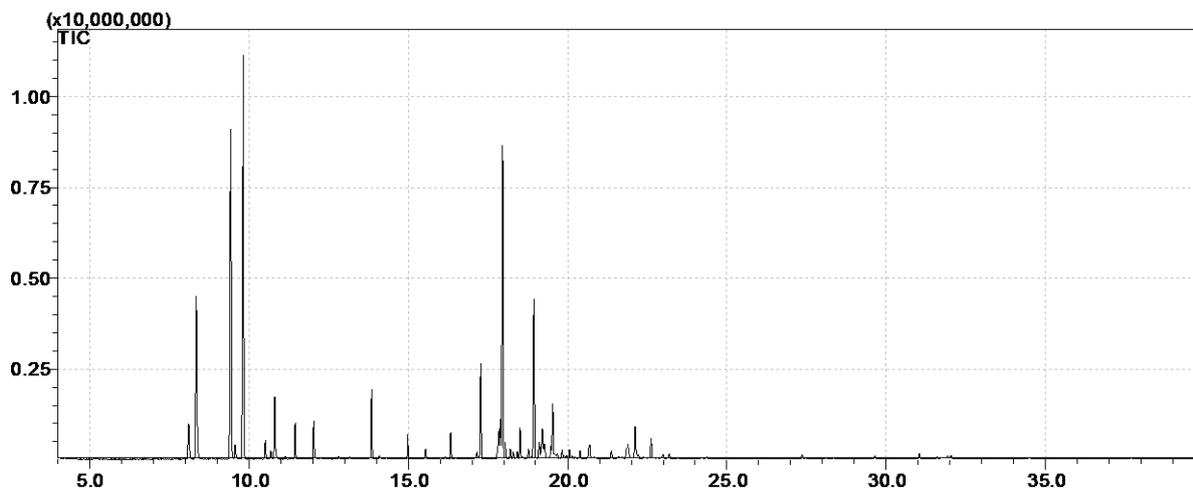
По многочисленным литературным данным и имеющимся базам данных, эфирное масло видов можжевельника обладает высокой изменчивостью содержания компонентов, которое может носить и клинальный характер [18, 19]. Однако фактически нет данных об индивидуальной, внутривидовой изменчивости компонентов эфирного масла, в связи с чем нами было проведено разведочное исследование компонентного состава эфирных масел из мякоти шишкоягод женских деревьев. Для исследования были взяты масло извлеченное методом пародистилляции из шишкоягод трех деревьев (№ 10,12,13 из случайной выборки 15 женских деревьев) с верхней границы произрастания в Дагестане (Гунибский район РД, Гунибское плато, 1800 м над уровнем моря).

Результаты представлены на рис. 2 и в табл. 2. Несмотря на совпадение мажорных элементов, видна большая индивидуальная изменчивость.

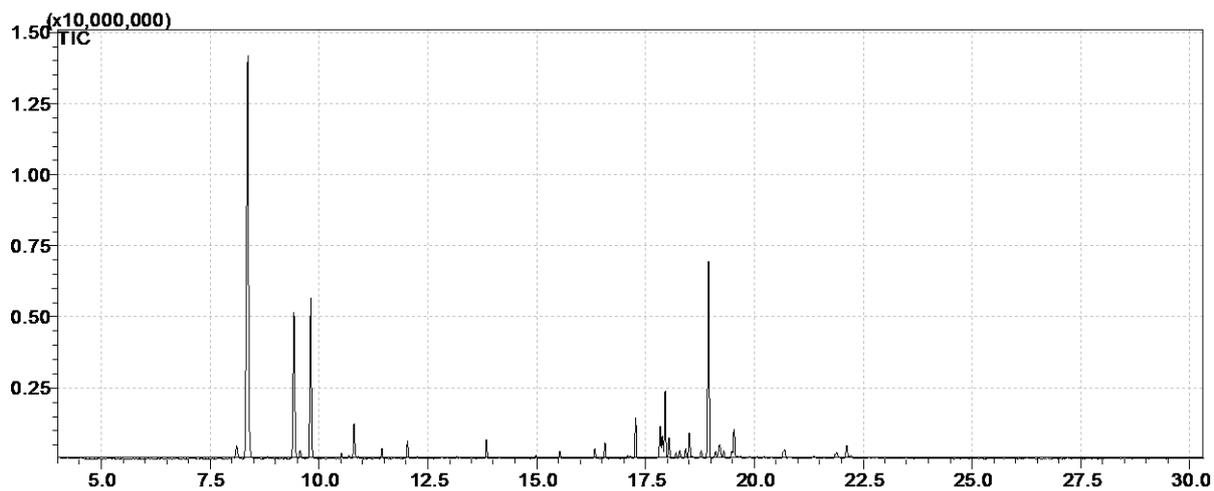
Насколько она превышает и превышает ли межпопуляционную, можно будет сказать по завершении работы с 30 образцами эфирного масла (по 15 из каждой популяции), извлеченных с двух близкорасположенных, но географически изолированных популяций, с высот 1000 и 1800 м над уровнем моря.

Все три образца различаются не только по наличию или отсутствию минорных составляющих масла, но и по долевого содержанию важнейших мажорных компонен-

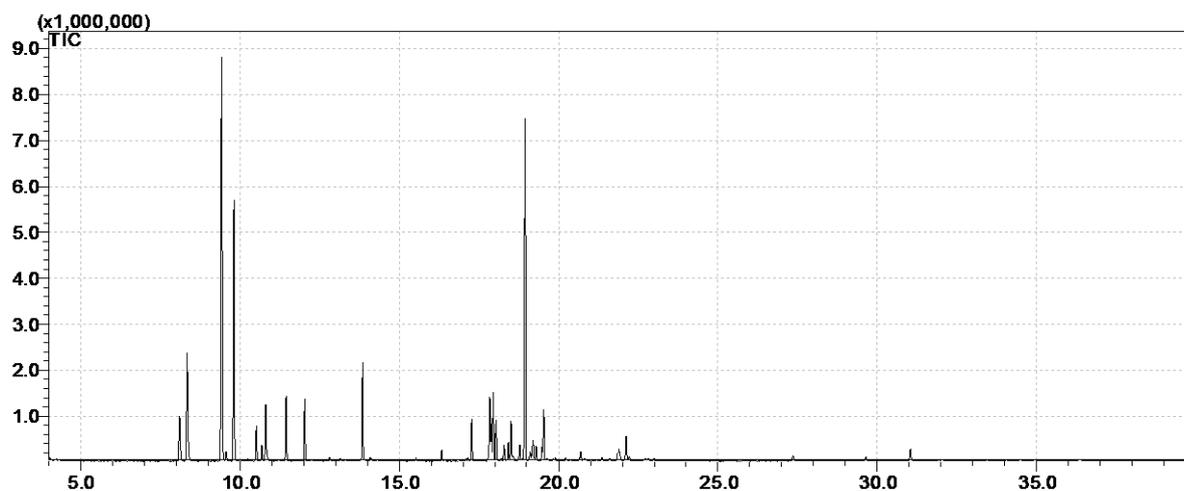
тов – монотерпенов альфа-пинена, сабинена и мирцена, а также по содержанию двух сесквитерпенов: гамма-элемена и гермакрена D.



10



12



13

Рис. 2. Хроматограммы трех образцов эфирного масла извлеченного из мякоти шишкоягод
Juniperus communis L. var. *saxatillis* Adams.

Таблица 2. Компонентный состав трех образцов эфирного масла извлеченного из мякоти шишкоягод *Juniperus communis* L. var. *saxatillis* Adams

№	Ret.Time	Наименование	10	12	13
1.	8.020	трициклен	0	0.10	0
2.	8.103	α -туйен	1.85	1.05	2.61
3.	8.341	α-пинен	8.87	35.23	6.34
4.	8.817	камфен	0	0.11	0
5.	9.424	сабинен	15.99	10.07	21.02
6.	9.565	β -пинен	0.64	0.54	0.47
7.	9.809	мирцен	18.20	9.75	11.84
8.	10.258	α -фелландрен	0	0	0.12
9.	10.513	α -терпинен	0.76	0.33	1.55
10.	10.684	п-цимен	0.31	0.19	0.69
11.	10.806	лимонен	2.52	2.12	2.76
12.	11.147	β -оцимен	0.09	0.13	0
13.	11.446	γ -терпинен	1.30	0.56	2.60
14.	11.717	сабинена гидрат, транс	0.07	0.07	0
15.	12.032	терпинолен	1.29	0.91	2.37
16.	12.112	п-цимен	0	0	0.07
17.	12.251	фарнезена эпоксид	0	0	0.06
18.	12.257	линалоол	0	0.12	0
19.	12.814	п-мент-2-ен-1-ол-дис	0.10	0	0.11
20.	12.817	2,4,6-октатриен, 2,6-диметил	0	0.08	0
21.	13.154	4-изопропил-1-метил-2-циклогексен-1-ол	0	0	0.11
22.	13.160	транс-пинокарвеол	0	0.13	0
23.	13.227	транс-вербенол	0	0.06	0
24.	13.847	терпинен-4-ол	2.29	0.93	3.66
25.	14.084	α -терпинеол	0.10	0.07	0.14
26.	14.132	миртенол	0	0.06	0
27.	14.137	пиперитол-транс	0	0	0.06
28.	14.817	пулегон	0	0	0.05
29.	14.982	метил-цитронеллат	0.71	0.14	0
30.	15.529	борнилацетат	0	0.42	0.12
31.	15.550	ундекан-2-он	0.39	0	0
32.	15.686	карвакрол	0	0	0.06
33.	16.333	бициклогермакрен	1.04	0.50	0.43
34.	16.569	α -кубебен	0	0.84	0.08
35.	17.091	α -копаен	0	0.20	0.09
36.	17.154	β -элемен	3.78	0.15	0.13
37.	17.273	циклогексан	0	2.21	1.63
38.	17.838	β -кубебен	1.46	0	2.95
39.	17.888	кариофиллен	1.53	1.24	1.49
40.	17.950	γ-элемен	12.49	3.83	2.82
41.	18.040	β -кубебен	0.62	1.18	1.75
42.	18.203	β -фарнезен	0.39	0.31	0.10
43.	18.290	изогермакрен D	0.30	0.50	0.69

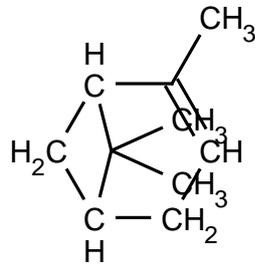
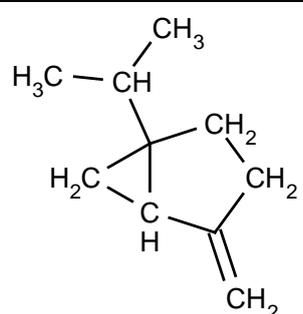
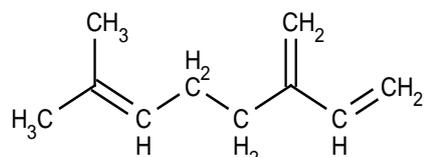
44.	18.422	υ-мууролен	0.33	0.61	0.84
45.	18.508	α-хумулен	1.24	1.54	1.78
46.	18.565	1Н-циклопента[1,3]циклопропа[1,2]бензен	0	0.19	0.28
47.	18600	цис-муурола-4(14),5-диен	0.12	0	0
48.	18.782	γ-мууролен	0.48	0.54	0.86
49.	18.857	α-аморфен	0	1.26	0.11
50.	18.951	гермакрен D	6.59	12.36	16.41
51.	19.106	β-селинен	0.65	0.42	0.46
52.	19.194	α-мууролен	0	0	1.35
53.	19.263	1,5 гептадиен, 6-метил-2-(-4-метил-3-циклогексен-1-ил)	0.76	0	0
54.	19.295	υ-аморфен	0	0.50	0.71
55.	19.478	γ-кадинен	0.49	2.44	0.54
56.	19.534	δ-кадинен	2.22	1.83	2.26
57.	19.590	метил5,9-докосадиеноат	0.17	0	0
58.	19.593	изопулегила ацетат	0	0.14	0
59.	19.633	γ-бисаболен	0.16		0
60.	19.682	изопулегол	0.16	0.21	0
61.	19.821	α-аморфен	0	0.07	0.10
62.	19.827	α-бисаболен	0.37	0	0
63.	19.893	α-кадинен	0.12	0.11	0.14
64.	19.958	селина-4(15),7(11)-диен	0.13	0	0
65.	20.058	α-элебол	0.37	0.13	0.08
66.	20.141	неролидол	0.10	0	0
67.	20.220	бицикло[7.2.0]унденкан-3-ол	0	0	0.13
68.	20.222	2(4а,8-диметил-1,2,3,4,4а,5,6,7-октагидронафтаден-2-ил)проп-2-ен-1ол	0	0.10	0
69.	20.392	гермакрен В	0.34	0.11	0
70.	20.699	спатуленол	0.94	0.93	0.78
71.	20.836	кариофиллена оксид	0	0.15	0
72.	21.373	кедрол	0.41	0	0
73.	21.607	эпикубенол	0	0	0.09
74.	21.853	(+)-эпибицикросесквивелландрен	0.44	0.27	0.33
75.	21.893	кадин-4-ен-10-ол	0.75	0.49	0.74
76.	22.119	кадин-4-ен-10-ол	1.64	0.92	1.29
77.	22.223	6-изопропенил-4,8а-диметил-1,2,3,5,6,7,8,8а-октагидронафтаден-2-ол	0	0.19	0.21
78.	22.227	эудесм-7(11)-ен-4-ол	0.14	0	0
79.	22.623	α-бисаболол	0.86	0.14	0
80.	22.697	аллоаромадендрона оксид-(1)	0	0.22	0.16
81.	22.815	7R,8R-8-гидрокси-4-изопропилиден-7-метилбицикло[5.3.1]ундек-1-ен	0	0	0.14
82.	22.993	можжевеловая камфора	0.17	0	0
83.	23.000	тетрадеканал	0	0	0.10
84.	23.186	спатуленол	0.16	0	0
85.	27.357	манул	0.17	0	0.29
86.	29.652	7-изопропил-1,1,4а-триметил-1,2,3,4,4а,9,10,10а-октагидрофенантрен	0.17	0	0.24
87.	31.040	9,19-циклоэргост-24(28)-ен-3-ол,4,14-диметил, ацетат(3β,4α,5α)-	0.10	0	0
88.	31.044	изоаромадендрена эпоксид	0	0	0.61
89.	31.931	аллоаромадендрена оксид-(2)	0.10	0	0
90.	32.032	вертициллол	0.15	0	0

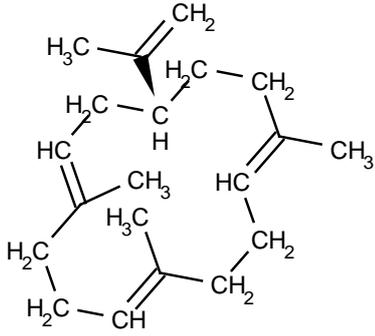
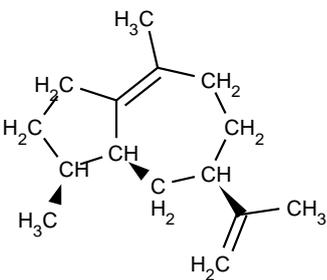
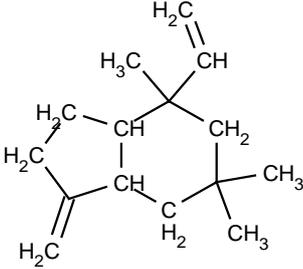
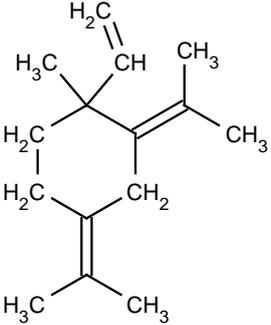
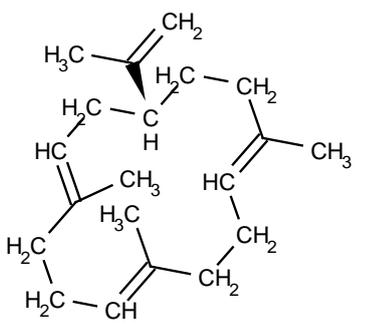
Анализ 3 последовательных извлечений, методом сверхкритической углекислотной экстракции из *Juniperus communis* L. var. *saxatillis* Adams

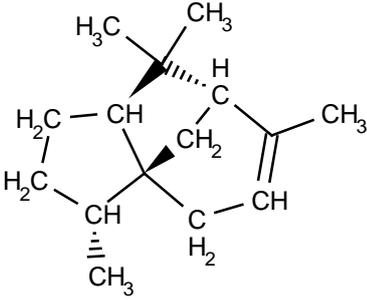
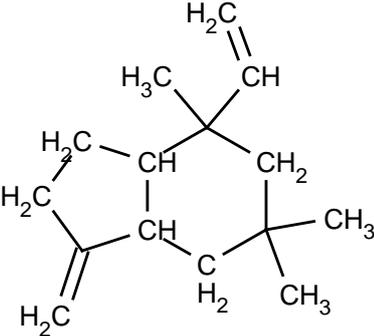
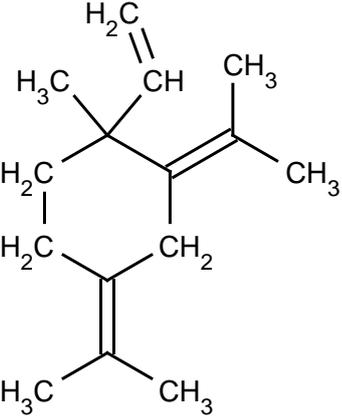
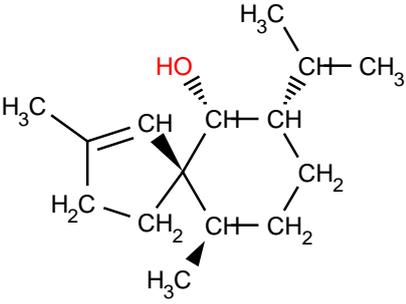
Кроме индивидуальных особенностей по характеру накопления компонентов эфирного масла, немаловажное значение для проявления изменчивости имеют технологические особенности экстрагирования эфирных масел. Для получения сравнимых результатов необходимо, чтобы изучаемые образцы были выравнены по прочим параметрам, влияющим на накопление эфирного масла и его компонентный состав.

Сверхкритическая углекислотная экстракция является одним из инновационных способов экстрагирования – регулируя температуру, давление, можно получить на выходе продукт, значительно отличающийся по компонентному составу от полученных традиционными способами. В табл. 6 представлены результаты хромато-масс-спектрометрического анализа продуктов трех последовательных углекислотных экстракций одной выборки смеси шишкоягод *Juniperus communis* L. var. *saxatillis* Adams с 15 женских деревьев, собранных в Гунибском районе, на Гунибском плато с высоты 1830 м над уровнем моря в декабре 2012 г. Экстракция проходила при давлении 150 атм. и температуре 30°C. Выход экстракта при каждом последовательном цикле только возрастал, при этом мажорные компоненты-монотерпены постепенно замещались сескви- и дитерпенами. Полностью таблицу компонентного состава здесь не приводим по причине ее громоздкости – при каждом цикле экстрагирования извлекалось более сотни веществ, многие в сотых долях процентов, поэтому в табл. 3 приводятся только мажорные компоненты трех последовательных извлечений.

Таблица 3. Результаты трех последовательных сверхкритических углекислотных экстракций шишкоягод *Juniperus communis* L. var. *saxatillis* Adams

1-я экстракция. Выход – 1.887% (по массе)				
Название компонента	Содержание (% по массе)	Эмпирическая формула	Структурная формула	Класс
α-пинен	25.13	C ₁₀ H ₁₆		монотерпен
сабинен	18.52	C ₁₀ H ₁₆		монотерпен
мирцен	8.51	C ₁₀ H ₁₆		монотерпен

2-я экстракция. Выход – 2.445%				
неокембрен	18.69	$C_{20}H_{32}$		дитерпен
α -булнесен	16.17	$C_{15}H_{24}$		сесквитерпен
бицикло[4.3.0]нонан, 7-метилен-2,4,4-триметил-2-винил	7.91	$C_{15}H_{24}$		сесквитерпен
γ -элемен	9.12	$C_{15}H_{24}$		сесквитерпен
3-я экстракция. Выход – 2.725%				
неокембрен	26.55	$C_{20}H_{32}$		дитерпен

2-эпи- α - фунебрен	24.63	$C_{15}H_{24}$		сесквитерпен
бицик- ло[4.3.0]нонан, 7-метилен- 2,4,4- триметил-2- винил	12.95	$C_{15}H_{24}$		сесквитерпен
γ -элемен	12.62	$C_{15}H_{24}$		сесквитерпен
гленол	5.50	$C_{15}H_{26}O$		сесквитерпен

Анализ эфирного масла из надземной части *Dracoscephalum multicaule*

Растения змееголовника многоглавого были пересажены со склона г. Шалбуздаг (1200 м над уровнем моря, Докузпаринский район РД) на Цудахарскую экспериментальную базу в 2010 г. Два последовательных сбора 25.06.2013 г. и 15.07. 2013 г. показали, что при первом сборе мажорным компонентом масла являлся пулегон (45%), при втором – альфа-пинен и пара-цимен (9.98% и 19.95% соответственно).

Такой сценарий метаболизма терпенов не поддается объяснению, поэтому запланировано очень тщательно изучить отогенетическую изменчивость этого вида. Собранный в природе образец в окрестностях с. Губден Карабудахкентского района РД показал в составе эфирного масла также сильно отличающиеся от вышеупомянутых компоненты – альфа пинен (38%), транс-бета оцимен (7.30%), лимонен (7.50%).

Анализ эфирного масла из травы двух различных фенотипов *Dracosephalum moldavicum*

Две формы змееголовника молдавского – с синими и белыми околоцветниками были подвергнуты анализу на различия в компонентном составе эфирных масел из травы, собранной в период массового цветения – в начале сентября 2013 г. В каждом из них были обнаружены по 40 компонентов. Мажорные компоненты синецветковой формы: цис-цитраль или нерал (17.4%), гераниол (22.8%), геранила ацетат (27.85%). Мажорные компоненты белоцветковой формы: гераниол (15.08%), транс-цитраль (23.02%), геранил ацетат (24.01%), цис-цитраль или нерал (20.44). Таким образом, по предварительным данным, белоцветковые формы содержат в два раза большее количество цитраля в эфирном масле, при меньшем количестве гераниола и геранил ацетата.

Анализ эфирного масла в эколого-географическом эксперименте с *Anethum graveolens* и *Petroselinum crispum*

Эколого-географический эксперимент в виде посевов двух однолетних культур из семейства зонтичных – укропа и петрушки был заложен в мае 2013 г. на Цудахарской и Гунибской экспериментальной базе, на высотах 1100 и 1650 м соответственно, с целью выяснения различий в компонентном составе эфирных масел, возникающих под воздействием климатических условий места обитания.

Для укропа, выращенного на высоте 1100 м, как важнейшие компоненты эфирного масла были обнаружены: альфа-фелландрен (39.39%), пара-цимен (16.24%), лимонен (24.65%), укропный эфир (9.07%), всего было обнаружено 47 компонентов, на высоте 1650 м над уровнем моря была зафиксирована редукция некоторых минорных монотерпенов и число компонент составило 34. Состав мажорных компонентов на высоте 1650 м фактически не изменился, изменились количественные показатели содержания – альфа-фелландрен (49.24%), пара-цимен (8.08%), бета-фелландрен (7.84%), лимонен (16.35%), укропный эфир (8.89%)

Для петрушки курчавой также произошла небольшая редукция компонентного состава при выращивании на большей высоте – на высоте 1100 м в эфирном масле было обнаружено 62 компонента, а на 1650 м соответственно – 56 компонентов. Мажорные компоненты эфирного масла из сырья с высоты 1100 м над уровнем моря: бета-фелландрен (23.54%), 1,3,8 – пара-ментатриен (23.56%), миристицин (12.83%), апиол (5.22%), в эфирном масле с высоты 1650 м над уровнем моря: сабинен (18.94%), 1,3,8 – п-ментатриен, миристицин (24.87%), апиол (10.53%).

Дальнейшее накопление данных в этом направлении позволит не только оптимизировать использование ресурсов эфиромасличных и пряноароматических культур, но и понять механизмы метаболизма терпеноидов, адаптогенное значение которых имеет важное значение для успеха репродукции растений в процессе интродукции.

Заключение

Сравнительный анализ компонентного состава эфирных масел, полученных из модельных объектов (видов эфиромасличных и пряноароматических растений), по ка-

чественному и количественному составу, по итогам эколого-генетических и эколого-географических экспериментов показал, что определяющим фактором в формировании состава является генотип, следующим по значению является фаза развития и в наименьшей степени – климатические условия участка произрастания. Контрастные условия эксперимента, с выращиванием сырья в горной долине, на высоте 1000 м и в верхней горной зоне на высоте 1700 м над уровнем моря существенно повлияли на продуктивность эфирносов и выход эфирного масла, но на состав и соотношение компонентов у отдельных генотипов влияния обнаружено не было.

Внутрипопуляционная вариабельность по компонентному составу эфирных масел на сегодняшний день наименее изученная проблема в химии вторичных метаболитов, и накопление данных в этом направлении позволит прояснить множество противоречивых результатов.

С практической точки зрения результат позволит разработать в дальнейшем модель оптимального использования горных земель для максимизации ренты в горном лекарственном растениеводстве.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Lichtenthaler H.K.* The 1-deoxy- D -xylulose 5-phosphate pathway of isoprenoid biosynthesis in plants // *Annu. Rev. Plant Physiol. Plant Mol. Biol.* 1999. Vol. 50. P. 47–65.
2. *Wink M.* Evolution of secondary metabolites from an ecological and molecular phylogenetic perspective // *Phytochemistry.* 2003. Vol. 64. P. 3–19.
3. *Kokkini S. et al.* Autumn essential oil of Greek oregano // *Phytochemistry.* 1997. Vol. 44, N 5. P. 883–886.
4. *Hussain A. et al.* Seasonal variation in content, chemical composition and antimicrobial and cytotoxic activities of essential oils from four *Mentha* species // *J. Sci Food Agric.* 2010. Vol. 90. P. 1827–1836.
5. *D 'Antuono F.L., Galetti G.C., Bocchini P.* Variability of Essential Oil Content and Composition of *Origanum vulgare* L. populations from a North Mediterranean Area (Liguria Region, Northern Italy) // *Annals of Botany.* 2000. Vol. 86. P. 471–478.
6. Intraspecific Variation in Oil Components of *Boronia megastigma* Nees.(Rutaceae) Flowers / *J.A. Plummer, J.M. Lummer, J.M. Wann, Z.E. Spadek* // *Annals of Botany.* 1999. Vol. 83. P. 253–262.
7. *Dwivedi S. et al.* Essential oil composition of different accessions of *Mentha×piperita* L. grown on the northern plains of India // *Flav. Fragr. J.* 2004. Vol. 19. P. 437–440.
8. *Landsburg C.* Quality evaluation of essential oil from Nova Scotia grown mint / M. Sc. degree diss. theses. Nova Scotia agric. college, N. Scotia, Truro, Canada, 1999. 105 p.
9. *Circella C. et al.* Influence of day length and leaf insertion on the composition of marjoram essential oil // *Flav. Fragr. J.* 1995. Vol. 10. P. 371–374.
10. *Figueredo G. et al.* A research on the composition of essential oil isolated from some aromatic plants by microwave and hydrodistillation // *Journal of Food Biochemistry.* 2012. Vol. 36. P. 334–343.
11. *Зильфикаров И.Н., Алиев А.М.* Сравнительное фитохимическое исследование эфирного масла и сверхкритического флюидного CO₂-экстракта из листьев эвкалипта прутовидного // *Сверхкритические флюиды: теория и практика.* 2008. Т. 3, № 2. С. 43–51.
12. *Paeakkoenen K., Malmsten T., Hyvoenen L.* Drying, packaging, and storage effects on quality of basil, marjoram and wild marjoram // *J.-FOOD-SCI.* 1990. Vol. 55, N 5. P. 1373–1377.
13. Изменение состава эфирного масла при разных сроках хранения сырья / *А.В. Ткачев, Е.А. Королук, М.С. Юсубов, А.М. Гурьев* // *Химия растительного сырья.* 2002. № 1. С. 19–30.

14. URL: [http:// www.scirus.com](http://www.scirus.com) (scientifically information only) (дата обращения: 24.01.2014).

15. *Thompson J.D. et al.* Qualitative and quantitative variation in monoterpene co-occurrence and composition in the essential oil of *Thymus vulgaris* chemotypes // *Journal of Chemical Ecology*. 2003. Vol. 29, N 4. P. 859–880.

16. Государственная фармакопея РФ. Вып. XII. М., 1992. 680 с.

17. *Adams R.* Essential Oil Components by Quadrupole GC/MS, Allured Publishing Corp., Carol Stream, IL. 2001.

18. *Ochocka R.J. et al.* Enantiomers of monoterpene hydrocarbons in essential oils from *Juniperus communis* // *Phytochemistry*. 1997. Vol. 44, N 5. P. 869–873.

19. *Flake R.H., Rudloff E., Turner B.L.* Quantitative study on clinal variation in *Juniperus virginiana* using terpenoid data // *PNAS*. 1969. Vol. 64. P. 487–494.

Поступила в редакцию 12.03.2014 г.

Принята к печати 26.06.2014 г.